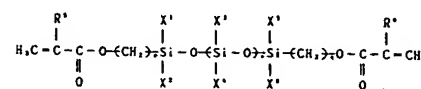
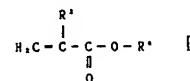
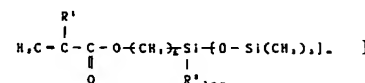


(54) OXYGEN-TRANSMISSIBLE MATERIAL

(11) 3-223321 (A) (43) 30.1.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-17864 (22) 30.1.1990
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TSUNEO HOGI(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08F299/08, G02C7/04

PURPOSE: To obtain the title material which is hard and elastic and improved in oxygen transmissible property, etc., by copolymerizing mono- and di-functional organosiloxane monomers with a fluoromonomer and other monomers copolymerizable therewith.

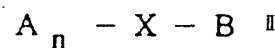
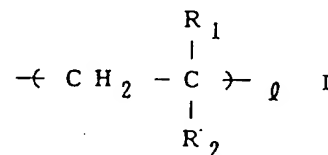
CONSTITUTION: A mixture is obtained by mixing a monofunctional organosiloxane (A) of formula I (wherein R¹ and R² are each H or CH₃; (l) is 1-5; and (m) is 1-3) with a fluoromonomer (B) of formula II (wherein R³ is R¹; and R⁴ is fluoroalkyl) in an amount to give a weight ratio of component A to component B of (81-95):(19-5). This mixture is copolymerized with 0.1-10wt.% difunctional organosiloxane monomer (C) of formula III (wherein R⁵ and R⁶ are each R¹; X¹ to X⁶ are each CH₃ or trimethylsiloxy; (p) and (q) are each 1-5; and (n) is 0-10), and optionally a monomer mixture (D) comprising monomers copolymerizable therewith at room temperature to 120°C in the presence of a radical polymerization initiator to obtain the title material comprising a copolymer.

**(54) POLYACETAL COPOLYMER AND ITS COMPOSITION**

(11) 3-223322 (A) (43) 2.10.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-147442 (22) 7.6.1990 (33) JP (31) 89p.144259 (32) 8.6.1989(4)
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TADASHIGE HATA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08G2/18, C08G2/38

PURPOSE: To obtain a polyacetal copolymer having surface modifiability to permit coating or printing without pretreatment such as priming by copolymerizing a polyoxymethylene moiety with a vinyl polymer moiety so as to form a specified structure.

CONSTITUTION: Formaldehyde or trioxane is (co)polymerized with optionally a cyclic ether in the presence of a mol. wt. modifier which is a compound which is a vinyl polymer moiety having a structure of formula I (wherein R₁ is H or alkyl; R₂ is H, phenyl, cyano, chloro, acetyl or alkyl ester; and (l) is 10-5000) and having 1-4 hydroxyl, carboxyl, ester, amino and alkoxy groups on one end to obtain the title copolymer having a number-average mol.wt. of 10000-500000 and composed of a polyoxymethylene moiety (A) and a vinyl polymer moiety (B) copolymerized in a structure of formula II (wherein X is the terminal group of B and is a bonding group derived from a 2C or higher compound having 1-4 hydroxyl, carboxyl, amino, ester and alkoxy groups; and An means that nx A groups are bonded to X).

**(54) POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

(11) 3-223323 (A) (43) 2.10.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-19867 (22) 30.1.1990
 (71) SANYO CHEM IND LTD (72) MUTSUO SAITO(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08G18/61, C08G18/08, C08L75/04

PURPOSE: To obtain a polyurethane resin composition improved in dispersion stability during nonaqueous suspension polymerization and that of a nonaqueous dispersion by mixing a urethane polymer obtained from a polyol and a polyisocyanate with a specified dispersion stabilizer.

CONSTITUTION: A polyol (a) (e.g. polycaprolactonediol) is mixed with a polyisocyanate (b) (e.g. isophorone diisocyanate) and an active hydrogen-containing polysiloxane derivative (c) (e.g. polysiloxanediol having a hydroxyl group on each end) in such a mixing ratio that the ratio of component (b) to the total of components (a) and (c) is 1.2-0.8 in terms of an NCO to active hydrogen equivalent ratio, and the mixture is allowed to react to obtain a dispersion stabilizer (B) comprising a urethane polymer and used for polyurethane resin. A urethane polymer (A) obtained from components (a) and (b) is mixed with component B to obtain the title composition.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-223321

⑪ Int. Cl.⁸
C 08 F 299/08
G 02 C 7/04

識別記号
MR Y

庁内整理番号
6917-4 J
8807-2 H

⑬ 公開 平成3年(1991)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 酸素透過性材料

⑮ 特 願 平2-17864

⑯ 出 願 平2(1990)1月30日

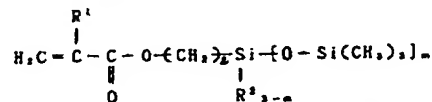
⑰ 発 明 者 保 木 恒 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 福 田 邦 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 酸素透過性材料

2. 特許請求の範囲

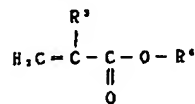
1 (A)一般式



(式中のR¹及びR²はそれぞれ水素原子又はメチル基、pは1～5の整数、mは1～3の整数である)

で表わされる一官能性有機シロキサン単量体と、

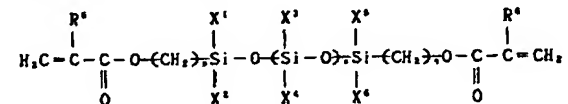
(B)一般式



(式中のR³は水素原子又はメチル基、R⁴はフルオロアルキル基である)

で表わされる含フッ素単量体とを重量比81:19ないし95:5の割合で含有し、かつ全単量体の重量

に基づき、(C)一般式



(式中のR⁵及びR⁶はそれぞれ水素原子又はメチル基、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵及びX⁶はそれぞれ同一又は異なるメチル基又はトリメチルシロキサニル基、p及びqはそれぞれ同一又は異なる1～5の整数、rは0又は1～10の整数である)

で表わされる二官能性有機シロキサン単量体0.1～10重量%又はこれらに共重合可能な他の単量体の少なくとも1種をさらに加えた単量体混合物を重合させて得られる共重合体から成る酸素透過性材料。

2 単量体混合物が、(A)成分60～75重量%と(B)成分4～14重量%と(C)成分0.1～10重量%と(D)共重合性不飽和カルボン酸5～15重量%及び場合により用いられる少なくとも1種の共重合可能な他の単量体0.1～20重量%とから

成るものである請求項1記載の酸素透過性材料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規な酸素透過性材料に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、硬質でありながら弾力性に富み割れにくく、かつ酸素透過性、光学的特性及びその他の機械的特性に優れ、ハードコンタクトレンズ材料として好適な材料に関するものである。

従来の技術

ハードコンタクトレンズは、眼に装用した際に角膜へ十分な量の酸素を供給することが必要であり、最近では睡眠の際にも外す必要がなく、一週間程度連続して装用しうる高酸素透過性コンタクトレンズに対する要望が強く、その開発研究が積極的になされている。

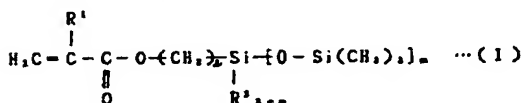
従来、酸素透過性ハードコンタクトレンズの材料としては、例えばシロキサニル(メタ)アクリレート単量体を主体とし、さらに望ましい加工性や機械的性質を付与するために、アルキル(メタ)ア

ードコンタクトレンズ材料として好適な酸素透過性材料を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する酸素透過性材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造を有する一官能性有機シロキサン単量体と含フッ素単量体とを所定の比率で使用し、これらの単量体と所定量の特定構造を有する二官能性有機シロキサン単量体と場合により用いられる共重合可能な他の単量体との混合物を重合させて得られる共重合体から成る材料により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)一般式



(式中の R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子又はメチル基、 a は1~5の整数、 m は1~3の整数であ

クリレート単量体やフルオロアルキル(メタ)アクリレート単量体を含有させた重合体などが知られている(特公昭52-33502号公報、公昭62-8769号公報、特公昭62-36646号公報、特公昭62-61928号公報)。

しかしながら、このようなハードコンタクトレンズ材料においては、酸素透過性を高めようとして、該シロキサニル(メタ)アクリレート単量体単位の含有量を多くすると、それに反比例して硬度、曲げ強さ、衝撃強さなどの機械的性質が低下するのを免れない上、涙液などによる汚れも付着しやすくなるなどの問題が生じ、これまで酸素透過性の高い実用的なハードコンタクトレンズは得られていないのが実状である。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで、酸素透過性が高く、硬質でありながら弾力性に富み割れにくく、かつ曲げ強さや衝撃強さなどの機械的性質及び光学的特性に優れる上、涙液中のタンパク質や脂質などに汚れにくい耐汚れ付着性を有し、ハ

る)

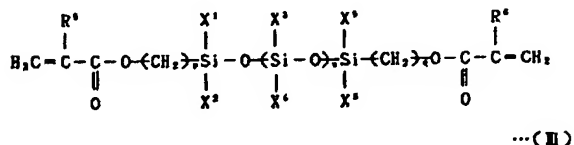
で表わされる一官能性有機シロキサン単量体と、

(B)一般式



(式中の R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 はフルオロアルキル基である)

で表わされる含フッ素単量体とを重量比81:19ないし95:5の割合で含有し、かつ全単量体の重量に基づき、(C)一般式



(式中の R^5 及び R^6 はそれぞれ水素原子又はメチル基、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 はそれぞれ同一又は異なるメチル基又はトリメチルシロキサニル基、 p 及び q はそれぞれ同一又は異なる1~5の

整数、 n は0又は1～10の整数である)

で表わされる二官能性有機シロキサン単量体0.1～10重量%又はこれらに共重合可能な他の単量体の少なくとも1種をさらに加えた単量体混合物を重合させて得られる共重合体から成る融素透過性材料を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の融素透過性材料として用いられる共重合体においては、(A)単量体成分として、前記一般式(I)で表わされる一官能性有機シロキサン単量体を用いられる。該一般式(I)における R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよく、 q は1～5の整数、 m は1～3の整数である。 q が5より大きくなると得られる共重合体は軟らかくなりすぎて、レンズ加工が困難となる傾向がみられる。 R^1 はメチル基であるものの方が硬度が高く、耐加水分解性、耐熱性に優れるため好ましく、また q は3であるものが化学的に安定で、得られる共重合体の物性バランスが良

る。一般式(II)における R^3 は水素原子又はメチル基であるが、この R^3 がメチル基であるものは、得られる共重合体の硬度が高く、かつ耐加水分解性及び耐熱性が良好であるので好ましい。また、 R^4 は完全にフッ素化されたアルキル基、部分的にフッ素化されたアルキル基のいずれでもよく、好ましいのはフッ素原子3～21個を有する炭素数2～10のフルオロアルキル基である。この炭素数が10より大きいものは共重合体が軟らかくなりすぎてレンズ加工が困難になるおそれがあるし、フッ素原子数が3未満のものでは汚れ付着の防止効果が十分に発揮されなくなる傾向がある。さらに、該 R^4 は直鎖状であってもよいし、分枝鎖状であってもよいが、ラジカル重合しやすい点から直鎖状のものが好ましく、特に炭素数2～5で、トリフルオロメチル基を末端に有するものと、融素透過性、硬度、耐汚れ付着性に優れた共重合体になるので好適である。

このような単量体としては、例えば2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラ

いので好ましい。さらに、 m は1よりは3の方が融素透過性が高くなるので好ましく、 R^4 が水素原子で m が2のものは得られる共重合体の硬度が高く、寸法安定性が良くなるので好ましい。

このような単量体としては、例えばトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルエチルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルブチルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルヘプチルメタクリレート、ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート及びこれらのアクリレートなどが挙げられるが、これらの中でトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレートが融素透過性及び硬度の物性バランスが良く、好適である。前記単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

該共重合体においては、(B)成分として前記一般式(II)で表わされる含フッ素単量体を用いられ

フルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート及びこれらに対応するアクリレートが挙げられるが、これらの中で2,2,2-フルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートが、融素透過性、硬度のバランスに優れており好ましい。前記単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、(C)単量体成分として、前記一般式(III)で表わされる二官能性有機シロキサン単量体を用いられる。一般式(III)における R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子又はメチル基であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよいが、両方ともメチル基の方が、得られる共重合

体は硬度が高く、かつ耐加水分解性及び耐熱性に優れており好ましい。X'ないしX''は、それぞれメチル基又はトリメチルシロキサン基であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよいが、トリメチルシロキサン基の方が、得られる共重合体の酸素透過性及び硬度が高くなるので有利である。p及びqは、それぞれ1～5の整数であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよいが、p又はqが5を超えると得られる共重合体が軟らかくなりすぎる傾向がみられる。p及びqが共に3であるものが化学的に安定で得られる共重合体の物性バランスが良好であるので好ましい。また、mは0又は1～10の整数であり、nが大きいほど得られる共重合体は酸素透過係数が高くなるものの、10を超えると軟らかくなりすぎ、かつ脂質に対して汚れやすくなる上、該単量体と他の単量体との相溶性が低下し、共重合しにくくなる。したがって、nが6以下、特に0のものが物性バランスがよく、好適である。

単量体成分との合計量に基づき81重量%未満では、得られる共重合体は酸素透過性及び衝撃強さが不十分であるし、95重量%を超えると該共重合体は耐汚れ付着性が低下するとともに、軟らかくなる傾向がみられる。また、該(C)成分の使用量が全単量体の重量に基づき0.1重量%未満では得られる共重合体は弾力性に劣り、曲げ強さや衝撃強さが不十分であるし、10重量%を超えるとその量の割合には共重合体の弾力性を向上させる効果はあまり認められず、むしろ共重合体が軟らかくなる傾向がみられる。この(C)単量体成分の使用量は酸素透過性、硬度、曲げ強さ、衝撃強さ、耐汚れ付着性などの物性バランスの点から、3～7重量%の範囲で選ぶのがよい。

該共重合体においては、場合により(D)成分として、前記の(A)、(B)、(C)の各単量体と共重合可能な他の単量体、少なくとも1種を用いることができる。この共重合可能な他の単量体としては、例えば共重合体の親水性を高めて水濡れ性を向上させる単量体、硬度を高め加工性をよくする

このような単量体としては、例えば1,3-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-メタクリロキシプロピル)テトラキス(トリメチルシロキシ)ジシロキサン、1,5-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン、1,3-ビス(2-メタクリロキシエチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,7-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1,7-テトラキス(トリメチルシロキシ)-3,5-テトラメチルテトラシロキサン及びこれらのに対応するアクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明における共重合体は、前記(A)単量体成分と(B)単量体成分とを重量比81:19ないし95:5の割合で含有し、かつ全単量体の重量に基づき(C)単量体成分0.1～10重量%及び(D)少なくとも1種の共重合可能な単量体を含有する単量体混合物を重合させることによって得られる。該(A)単量体成分の使用量が、(A)単量体成分と(B)単

単量体、架橋度を増して寸法安定性をよくする単量体などが挙げられる。親水性を高める単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの共重合性不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレートなどのアクリル酸やメタクリル酸のヒドロキシアлкylエステル及びN,N'-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は本発明材料の使用目的に応じて適宜選ばれるが、該材料をコンタクトレンズに使用する場合には、涙液による水濡れ性をよくして、装用時の異物感を少なくし、かつ装用中のレンズの乾燥を防ぐために、全単量体の重量に基づき、通常5～15重量%の範囲で選ばれる。この量が5重量%未満では水濡れ性の向上効果が十分に発揮されないし、

15重量%を超えると含水性が増し、柔軟性が大きくなりすぎる傾向がみられる。

また、硬度を高める単量体としては、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステル及びイタコン酸やクロトン酸のアルキルエステル、メチレン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、本発明材料の使用目的に応じて適宜選ばれるが、通常全単量体の重量に基づき0.1~20重量%の範囲で選ばれる。この量が0.1重量%未満では硬度の向上効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると酸素透過性、弾力性、耐汚れ付着性などが低下する傾向がみられ、好ま

なお、本発明材料をコンタクトレンズに応用する場合には、前記の硬度を高める単量体と架橋度を増す単量体との合計使用量は、全単量体の重量に基づき0.1~20重量%の範囲で選ぶことが好ましい。

本発明材料に用いられる共重合体としては、前記(A)単量体成分60~75重量%と、(B)単量体成分4~14重量%と(C)単量体成分0.1~10重量%と(D)共重合性不飽和カルボン酸5~15重量%及び場合により用いられる少なくとも1種の共重合可能な他の単量体0.1~20重量%との単量体混合物を重合させて得られる共重合体が機械的特性、光学的特性、酸素透過性、耐汚れ付着性のバランスに優れ好ましく、特に前記(D)単量体成分として、全単量体の重量に基づき、共重合性不飽和カルボン酸5~15重量%、硬度を高める単量体0~10重量%及び架橋度を増す単量体0.1~10重量%の組合せを用いて得られる共重合体が好適である。

本発明における共重合体は、前記単量体混合

しくない。

一方、架橋度を増す単量体としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート及びこれらに対応するアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、本発明材料の使用目的に応じて適宜選ばれるが、通常全単量体の重量に基づき0.1~20重量%の範囲で選ばれる。この量が0.1重量%未満では架橋度を高める効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると酸素透過性や耐汚れ付着性などが低下するとともに、硬くなるものの、もろくなる傾向がみられ好ましくない。

を当該技術分野において、通常用いられている重合方法、例えばラジカル重合開始剤を使用して、窒素ないし20℃程度の温度で所定時間加熱する方法、光増感剤及び場合によりラジカル重合開始剤を用いて、窒素ないし60℃程度の温度で所定時間紫外線を照射する方法などにより、重合させることによって製造することができる。また、重合を適当な容器中で行い、平板状、ブロック状、角柱状、丸棒状、円盤状などの形状を有する共重合体を得ることができる。

この際、用いられるラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどのパーオキシド類、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は単量体の種類や混合比率、重合温度、重合容器などにより異なるが、通常単量体混合物100重量部当り、0.01~1重量部の範囲で選ばれる。

本発明の酸素透過性材料からコンタクトレンズを製造する方法については特に制限はなく、通常の方法によって製造することができる。例えば単量体混合物をコンタクトレンズの形状に対応した型の中に入れ、重合させて直接コンタクトレンズ形状に成形したのち、これに必要な応じ機械加工により仕上げ処理を施す方法、前記したような種々の形状の共重合体を、切削加工、研磨加工などにより、所望形状のコンタクトレンズに加工する方法などによって製造することができる。

また、本発明材料には、所望により着色剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有させることができる。

発明の効果

本発明の酸素透過性材料は、特定構造を有する一官能性有機シロキサン単量体と含フッ素単量体と二官能性有機シロキサン単量体と場合により用いられる共重合可能な他の単量体との混合物を重合させて得られる共重合体から成るものであって、酸素透過性が高く、硬質でありながら弾力性に富

円盤状のものの測定面を鏡面ができるまで研磨してから測定に供した。測定は25℃の恒温室内で実施された。

(3)接触角

協和界面科学株式会社製、Contact Angle Meter CA-Aを用いた。試料片は直径12.7mm、厚さ約4mmの円盤状のものを測定の前に鏡面研磨を施し界面活性剤を使って表面の汚れを落としたのち、生理食塩水中に24時間浸せきしてから測定に供した。測定は試料片を純水中に静置し、シリンジにより直径1.5~2.0mmの気泡を試料片下面に接触させ、その気泡と試料片が形成する角度を読み取り、計算によって接触角を求めた。

(4)曲げ強度

株式会社今田製作所製の万能引張圧縮試験機SV-50を用いた。試料片は直径12.7mm、厚さ2.0mmの円盤状の表面を研磨したキズなどの欠陥のないものを使用した。

測定は試料片を垂直面に対し5°だけ傾くように、上向きに固定し(つかみ厚さ5mm)、上方か

み割れにくく、かつ曲げ強さや衝撃強さなどの機械的性質及び光学的特定に優れる上、涙液中のタンパク質や脂質などに汚れにくい耐汚れ付着性を有し、例えばハードコンタクトレンズ材料として好適に用いられる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各物性は次のようにして求めた。

(1)酸素透過係数

理化精機工業株式会社製の気体透過率測定装置K-315-Nを用いた。試料片は直径10mm、厚さ0.3mmの円盤状のものを測定に供し、得られたチャート上の直線の傾きから、酸素透過係数を計算によって求めた。測定は25℃の恒温室内、試料片セット場所35℃で実施した。

(2)ビッカース硬度

株式会社明石製作所製の軽荷重微少硬度計MVK-15を用いた。試料片は直径12.7mm、厚さ約4mmの

ら歪速度6cm/minの条件で圧縮し、破断したときの最大荷重を曲げ強度とした。なお、測定は25℃の恒温室内で実施した。

(5)落球衝撃強度

JIS 7211を参考に50%破壊高さを求めた。試験片は直径12.7mm、厚さ2.0mmの円板形とし、4.47gの鋼球を重錘として使用して測定した。なお、測定は25℃の恒温室内で実施した。

(6)耐汚れ性

切削研磨により機械加工したコンタクトレンズを、「日コ・レ誌」第24巻、第277~283ページに記載の方法に従い、リゾチウム0.5重量%溶液及びレシチン1重量%溶液に浸せきし、染色法により付着汚れの有無を判定した。また、汚れをクリーナーで洗淨したのち、汚れの洗淨され程度を評価した。

実施例1

トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート(以下、SiMAと略す)69重量部、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(以下、

3FMと略す)13重量部、1,3-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3-テトラジメチルシロキサン(以下、SIDMAと略す)4重量部、メタクリル酸(以下、MAAと略す)10重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート(以下4EDMAと略す)4重量部及び α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略す)0.01重量部をビーカーに入れ、マグネチックスターラーにて1時間かきまぜ均一に混合した。次いで、この混合物を洗浄・乾燥したポリプロピレン製試験管に充てんし、減圧にして脱気したのち、栓をした。これを循環式恒温水槽に入れ、55℃で16時間、65℃で24時間重合し、さらに循環熱風乾燥器中にて、90℃で72時間、110℃で5時間重合したのち、ポリプロピレン製容器から抜き出し、120℃で真空乾燥した。次いで、この共重合体を切削研磨による機械加工を実施して硬質コンタクトレンズを作製した。

このようにして得られたコンタクトレンズは、曲げ強さに優れ、弾力性があり、白色家ウサギの

眼に連続装用させたところ、角膜表面においてなんらの異常も認められず、組織学的所見においても、対照眼との間に形態的に有意な変化は全く認められず、極めて良好な装用性を示した。

また、膜面汚れ試験を実施したところ、タンパク質の付着が少なく、汚れが少ないことが認められ、しかも僅かに付着する汚れも容易に洗浄されるなど、耐汚れ性に優れていた。

さらに、円板状の試験片で物性を測定した結果、酸素透過係数は $130 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec})$ ($\text{mmHg} \times \text{mmHg}$)、ビッカース硬度は5.0、接触角は56°、曲げ強度は2.5kg、落球衝撃強度(H_{50})は76.8cmであった。

比較例1

SIMAを6.5重量部、3FMを1.5重量部、SIDMAを5重量部、MAAを10重量部、4EDMAを4重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で共重合体を得た。このものの酸素透過係数は 68×10^{-11} で、ビッカース硬度6.2、接触角57°、曲げ強度は3.3kg、落球衝撃強度は45.6cmであった。

実施例2~4、比較例2、3

各モノマーの使用比率を表に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法で共重合体を得た。この共重合体の物性測定結果を表に示す。

この表から、本発明に係わる共重合体は、酸素透過性に優れ、かつ硬度が機械加工に適する範囲にあって加工性に優れる上、曲げ強度や落球衝撃強度に優れていることが明らかである。

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
重 合 組 成	SiMA (重量部)	88	65	69	65	65	72	60
	3FM (重量部)	13	8	3.9	14	16	14	11
	SiMA/3FM重量比	84/16	89/11	95/5	82/18	80/20	84/16	84.5/15.5
	SIDMA (重量部)	4	4	3.9	7	5	—	15
	NAA (重量部)	4	4	3.9	4	4	4	4
	4EDMA (重量部)	10	10	9.7	10	10	10	10
	MMA (重量部)	—	9	9.6	—	—	—	—
物 性	融 索 造 過 係 数 ((cm ³ /sec)·(m ² O ₂ /m ² ×mmHg))	130×10 ⁻¹¹	80×10 ⁻¹¹	90×10 ⁻¹¹	100×10 ⁻¹¹	68×10 ⁻¹¹	110×10 ⁻¹¹	60×10 ⁻¹¹
	ビ ャ カ ー ス 硬 度	5.0	7.0	6.0	4.8	6.2	6.1	4.0
	接 触 角 (度)	56	55	56	55	57	55	55
	曲 げ 強 度 (kg)	25	30	32	33	33	20	柔軟
	落 球 衝 撃 強 度 (cm)	76.8	54.6	77.5	80.5	45.6	45.0	—
レ ン ズ の 耐 れ 性	付 着	少ない	少ない	少ない	少ない	少ない	若干あり	全面に付着
	汚 れ の 洗 浄 性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	悪い、完全に落ちない

注(1) MMA:メチルメタクリレート